Eine zur Untersuchung der Dichte äusserst verdünnter Lösungen geeignete Form des Dilatometers.

Inaugural-Dissertation

Verfasst und der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

am 1. März 1900

von

Franz Möller,
aus Staffelstein.

München 1901.
Kgl. Hofbuchdruckerei Kastner & Lossen.

Eine zur Untersuchung der Dichte äusserst verdünnter Lösungen geeignete Form des Dilatometers.

Inaugural-Dissertation

Verfasst und der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

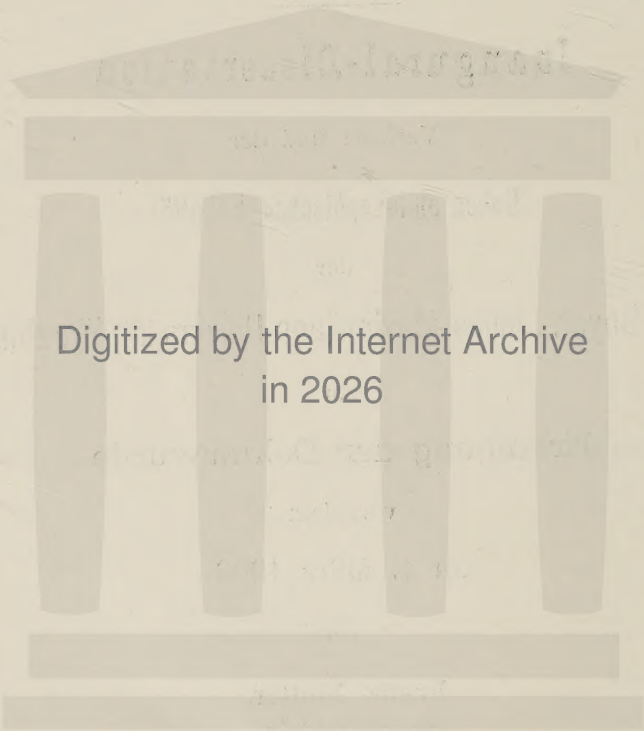
am 1. März 1900

von

Franz Möller,
aus Staffelstein.

ACAD. LUDD. BAT. BIBL.

München 1901.
Kgl. Hofbuchdruckerei Kastner & Lossen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549806_0084

Vor einigen Jahren veröffentlichten F. Kohlrausch und Hallwachs eine Reihe von Versuchen über die Dichte stark verdünnter wässeriger Lösungen.[1]) Die bei diesen Versuchen angewendete Methode (Bestimmung des Gewichtsverlustes eines in die Lösung tauchenden Senkkörpers) lieferte bei den grossen Dimensionen des Senkkörpers und bei der auf seine Aufhängung verwendeten Sorgfalt sehr genaue Resultate. Die Fehlergrenze der Versuche ist bis auf eine Einheit der 6., bei der letzten der citierten Arbeiten sogar bis auf wenige Einheiten der 7. Dezimalstelle der Dichte herabgedrückt. In Anbetracht der vielen Schwierigkeiten, die Kohlrausch zu überwinden hatte, ist es wohl nicht ganz zwecklos, die Frage nach der Grenze der erreichbaren Genauigkeit von einer prinzipiell abweichenden Seite aus einer erneuten Untersuchung zu unterziehen.

Bekanntlich ist die Ueberführung eines Körpers aus fester Form in Lösung, sowie die Verdünnung einer concentrierten Lösung mit einer Volumenänderung verbunden. Würde diese fehlen, so hätte eine experimentelle Untersuchung der Dichte verschiedener Con-

[1]) Wied. Ann. 50, p. 118; 1893. 50, p. 14; 1894. 56, p. 185; 1895.

centrationen keinen Sinn, da dieselbe sich dann aus der Dichte der Componenten und aus den Mengenverhältnissen, in denen sie im Endprodukt vereinigt sind, in elementarster Weise berechnen liesse. Was die Untersuchung der Dichteverhältnisse der Lösungen interessant macht, ist einzig die oben erwähnte Volumenveränderung; eine Methode, die diese direkt zu messen gestattet, dürfte somit grundsätzlich den Vorzug verdienen.

Es liegen auch in dieser Richtung schon eine Reihe von Versuchen vor. Besonders Knöfler[1]) hat eine zu solchen Untersuchungen sehr geeignete Form des Dilatometers angegeben und mit seiner Anwendung befriedigende Resultate erzielt. Sein Apparat ist jedoch nur zur Messung grösserer Volumenänderungen zu gebrauchen; für die genauere Bestimmung der mit der Herstellung stark verdünnter Lösungen verknüpften sehr kleinen Volumenänderungen ist er nicht geeignet. Vor allem ist in letzterem Falle die von ihm zur Erhaltung konstanter Temperatur getroffene Einrichtung unzureichend. Bedenklich erscheint auch die bei seiner Anordnung nicht zu vermeidende Notwendigkeit, die Stellung eines an seinem Apparate angebrachten Glashahnes während des Versuches zu verändern. Dabei kann dieser leicht ein wenig fester eingedrückt oder etwas gelockert und dadurch das Hohlvolumen des ganzen Apparates um ein Geringes verändert werden.

[1]) Wied. Ann. 38, p. 136; 1889.

Letzterer Fehler ist dadurch zu vermeiden, dass man Substanz und Lösungsmittel nicht in getrennte Gefässe, sondern in ein einziges einschliesst. Ihre Trennung kann dadurch aufrecht erhalten werden, dass man das Gefäss nicht vollständig mit dem Lösungsmittel füllt, sondern in den obersten Teil eine sich mit dem Lösungsmittel nicht mischende, die zu lösende Substanz nicht lösende leichte Flüssigkeit (etwa Petroleum) bringt und in letzterer ein die Substanz enthaltendes Schälchen aufhängt.

Der zu benutzende Apparat muss somit folgenden wesentlichen Bedingungen entsprechen: Er muss seinen Inhalt so abschliessen, dass dessen Volumenänderung genau beobachtet werden kann, ferner muss er eine Vorrichtung zur Befestigung eines kleinen Schälchens in seinem obersten Teile besitzen, endlich noch mit einer Einrichtung versehen sein, die es ermöglicht, ohne an dem Verschluss etwas zu ändern, das Schälchen aus seiner Befestigung zu lösen und dessen Inhalt in kurzer Zeit über das ganze Lösungsmittel zu verteilen.

Nach diesen Gesichtspunkten wurde der Apparat im wesentlichen von Herrn Geheimrat Röntgen entworfen, der in der Glasfabrik von Th. Cramer in Freiburg i. Br. in zufriedenstellender Weise zur Ausführung gelangte.

Die beigefügte Zeichnung möge zur Veranschaulichung der wesentlichen Teile des Apparates dienen. Derselbe ist vollständig aus Glas hergestellt und besteht aus drei selbständigen

Stücken: dem Gefäss A, dem Verschlussstück B und der Ablesecapillare C. Die Vereinigung der getrennten Teile wird durch die beiden Schliffe a und b bewirkt. Zur Dichtung der Schliffe wurde zähflüssige Melasse verwendet, die sich sehr gut bewährte. Fett würde von Petroleum angegriffen werden. Um die Schliffe gegen jede Lockerung zu sichern, wurden sie durch geeignet angebrachte Gummibänder zusammengepresst. — An der Innenwand des etwa 310 ccm fassenden Gefässes sind in $^3/_4$ bezw. $^1/_4$ der Höhe sich diametral gegenüberstehende gegen die Horizontalebene um 45° geneigte ebene Stücke E von kräftigem Platinblech von 6 qcm Oberfläche in der aus der Figur ersichtlichen Anordnung befestigt, welche in noch zu besprechender Weise zum Rühren des Gefässinhaltes dienen. Nahe der kreisförmigen Oeffnung (Durchmesser 3 cm) des Gefässes sind in einer Horizontalebene in 120° gegenseitigem Abstand drei horizontal nach innen ragende 2 mm lange Stückchen Platindraht eingeschmolzen, auf welche ein Drahtring aufgelegt werden kann, an dem das zur Aufnahme der Substanz bestimmte Schälchen befestigt wird.

Das Verschlussstück B trägt ausser dem zur Aufnahme der Capillare dienenden Schliff eine zum Nachfüllen geeignete Vorrichtung D. Dieselbe besteht aus einem massiven vertikalen Glasstab, auf dessen oberen Teil ein Hohlcylinder aus Glas so aufgeschliffen ist, dass eine beträchtliche Zone seines Mantels fest an

der Aussenwand des Glasstabes anliegt. Vom Innern des Verschlussstückes aus durchzieht den Glasstab in vertikaler Richtung ein Kanal, der in der Mitte des von dem Cylinder überdeckten Teiles durch die Oberfläche des Stabes tritt. Diese Kanalmündung ist nun im allgemeinen durch die Innenseite des Cylindermantels verschlossen, an einer Stelle jedoch ist der Cylinder parallel zur Mantellinie nutartig erweitert; wenn man den Cylinder also durch Drehen um seine Vertikalaxe so stellt, dass das untere Ende der Nut auf die Kanalöffnung fällt, so ist das Innere des Apparates mit dem als Trichter zu benützenden obersten Teile des Hohlcylinders in Verbindung gesetzt.

Auf der Glaswand der Capillare wurde eine Millimeterteilung eingeätzt und die Röhre in Bezug auf diesen Massstab calibriert.

Figur I a und I b stellt die Art der Befestigung des für die Substanz bestimmten Schälchens dar. Letzteres besteht aus der Calotte einer kleinen Glaskugel. Ein Henkel aus Platindraht, der oben zu einer Oese gebogen ist, dient zum Aufhängen. Die Befestigung im Apparate geschieht an einem kleinen Träger, der in folgender Weise konstruiert ist. Aus kräftigem Platindraht ist ein Ring gebogen, der gerade in die Oeffnung des Gefässes passt; die beiden Enden des Drahtes sind zunächst ein Stückchen vereinigt senkrecht zur Ebene des Ringes nach oben geführt. Darauf laufen sie in horizontaler Richtung gabelartig auseinander und enden in zwei

kleinen Häkchen, auf welche ein Eisenstäbchen, das in ein dünnes Glasröhrchen eingeschlossen ist, aufgelegt werden kann. In der Mitte des Eisenstäbchens ist an seinem Glasmantel senkrecht zur Längsaxe desselben ein kurzes Stück Platindraht befestigt. Von der Vereinigungsstelle der Drahtgabel ist ein weiterer Draht in der Mitte zwischen beiden Zinken gegen das Eisenstäbchen zu gebogen, der sich aber in der Nähe des letzteren nach abwärts wendet und in eine schief stehende Oese, die ihre Oeffnung dem Eisenstäbchen zukehrt, ausläuft. Der am Eisenstäbchen befestigte Draht wird durch diese Oese gesteckt und bildet in seiner Vereinigung mit derselben einen Haken, in dem der das Schälchen tragende Henkel festhängt. Wird das Eisenstäbchen aus seiner Lage gehoben und damit der an ihm befestigte Draht aus der Oese gezogen, so gleitet der Henkel über die schief stehende Oese nach abwärts, das Schälchen sinkt in das Lösungsmittel hinab.

Der ganze Apparat sollte zur Erzielung constanter Temperatur möglichst tief in ein Wasserbad eingetaucht werden, aber doch nicht in unmittelbare Berührung mit dem Wasser kommen. Er wurde deshalb in ein geeignetes Metallgefäss eingesetzt.[1]) Dasselbe bestand aus einer einseitig verschlossenen cylindrischen Messingröhre, deren Deckel durch Flanschenverschluss mit Lederdichtung wasserdicht aufgeschraubt werden konnte. In

[1]) Siehe Figur II.

dieser Röhre wurde der Apparat mit Watte gut centrisch festgeklemmt, die direkte Berührung mit dem Metallboden der Hülle verhinderte eine eingelegte Filzscheibe. Für die Capillare und den Nachfüllcylinder waren im Deckel zwei kreisrunde Bohrungen angebracht, in welche zwei Messingröhrchen von je 7 cm Länge eingelötet waren, die sich an Capillare und Cylinder anschlossen. Damit war erreicht, dass man das Schutzgefäss so tief unter Wasser bringen konnte, dass auch sein Deckel noch von einer ca. 5 cm tiefen Wasserschicht überspült war.

In seiner Hülle wurde der Apparat in einer etwa 400 l Wasser enthaltenden Tonne um seine vertikale Axe drehbar aufgestellt. Zu diesem Zwecke war am Boden der Schutzröhre centrisch ein etwa 40 cm langer cylindrischer, in eine Spitze auslaufender Stahlstab befestigt, der in ein geeignetes Lager eingesetzt, bei mässiger Reibung und guter Führung eine leichte Beweglichkeit des Ganzen sicherte.

Es war dies nötig, um den Inhalt des Apparates gründlich mischen zu können. Welche Rolle dabei die schon erwähnten Platinschaufeln im Innern des Gefässes spielten, ist leicht ersichtlich. Hat der Apparat samt Inhalt eine bestimmte Rotationsgeschwindigkeit und erfährt diese eine plötzliche Aenderung, so wird die Geschwindigkeitsänderung nicht momentan auf die Flüssigkeit übertragen, die Flüssigkeitsteilchen eilen den Platinschaufeln voran oder bleiben gegen sie zurück, erfahren

somit beim Anprall gegen dieselben Impulse, die wegen der schiefen Stellung der Schaufeln nicht in die Richtung der Geschwindigkeitsdifferenz (i. e. der Horizontalebene) sondern schräg nach oben oder unten wirken. Die ganze Flüssigkeit wird somit bei häufiger Wiederholung solcher Geschwindigkeitsänderungen lebhaft durcheinander gewirbelt.

Durch die häufige Wiederholung der Geschwindigkeitsänderungen, die mit einer oscillierenden Bewegung des Apparates um seine Vertikalaxe verknüpft ist, wird somit der ganze Inhalt lebhaft durcheinander gewirbelt werden.

Es blieb die Aufgabe zu lösen, einen einfachen mechanischen Antrieb für eine solche oscillierende Bewegung zu finden. Dies gelang mir in folgender Weise:

Von den drei nahezu in gerader Linie und in einer Ebene befindlichen Rollen[1]) A, B, C wird die mittlere (B) in gleichförmiger Rotation erhalten. Nahe an ihrer Peripherie ist senkrecht zu ihrer Ebene ein cylindrischer Zapfen z an ihr befestigt, um den sich ein kreisförmig durchbohrtes Messingscheibchen leicht drehen lässt. Um die Rollen A und C schlingt sich ein Schnurlauf, in den das Messingscheibchen eingeschaltet ist. Während B eine vollständige Umdrehung macht, sind in der Bewegung des Zapfens zwei Phasen zu unterscheiden; eine, während der es sich in der Richtung von A gegen C, eine zweite, während der es sich in der Richtung von C gegen A be-

[1]) Siehe Figur.

wegt. Durch das Scheibchen überträgt der Zapfen seine Bewegung auf den Schnurlauf und setzt damit die beiden Rollen A und C in hin- und hergehende Bewegung. Eine der beiden ist als Vorgelege für den Apparat benutzt, auf den sie ihre Bewegung durch einen um den Mantel des Schutzcylinders gelegten Schnurlauf überträgt. Das Uebertragungsverhältnis wurde so gewählt, dass der Apparat in beiden Richtungen etwas über eine ganze Umdrehung machte. Die Geschwindigkeit der Kraftrolle wurde so reguliert, dass etwa 25 bis 30 Umdrehungen in der Minute erfolgten. Mit der Kraftrolle B war zugleich ein Flügelrührer verbunden, der durch seine Rotation das Wasserbad in ständiger Bewegung erhielt.

Zur Auslösung der Aufhängevorrichtung wurde ein in geeigneter Höhe im Wasserbade fest aufgestellter Elektromagnet benutzt. Um die Oscillationen des Apparates nicht zu behindern musste der Abstand seiner Pole etwas grösser als der Durchmesser des Schutzcylinders gewählt werden. Zur Verstärkung der Wirkung waren auf dem Deckel des Messinggefässes zwei Polschuhe aus weichem Eisen so befestigt, dass sie gerade noch frei zwischen den Polen rotieren konnten. Ihre freien Enden lagen über dem im Apparat eingeschlossenen Eisenstäbchen. Vor der Erregung des Elektromagneten wurde der Apparat so gedreht, dass die Polschuhe sich gerade zwischen den Polen befanden. Das Eisenstäbchen wurde durch die magnetische Anziehung von seinen Trägern ab-

gehoben und damit das die Substanz enthaltende Schälchen befreit.

Der Apparat fand Anwendung zur Untersuchung verdünnter wässriger Chlornatriumlösungen bei verschiedenen Temperaturen. Das Salz wurde als „purissimum“ von E. Merck in Darmstadt bezogen, durch mehrstündiges Erhitzen auf 130° im Trockenofen getrocknet und über Chlorcalcium im Exsiccator aufbewahrt. Das destillierte Wasser wurde vor den Versuchen durch Evacuieren möglichst luftfrei gemacht. Sein Leitvermögen wurde bei einer Anzahl Stichproben zwischen 2,0 und $2{,}4 \cdot 10^{-10}$ bei 16° gefunden. Zum Abwägen des Salzes diente eine leichte Bunge'sche Wage, die bei etwa 7 Sek. Schwingungsdauer 12 Skalenteile Ausschlag für 1 mg gab.

Die Versuche gingen in folgender Weise vor sich: Das Salz und das zum grössten Teile mit Wasser gefüllte Gefäss des Apparates wurde mit der nötigen Genauigkeit abgewogen, das Salzschälchen an seinem Träger befestigt und dieser in den Apparat eingesetzt. Darauf wurden die Schliffe zusammengefügt und der Apparat mit Petroleum durch den Nachfüllcylinder gefüllt, dieser aber zunächst noch nicht verschlossen. Man befestigte dann den Apparat in seiner Schutzhülle, brachte das Ganze in das Wasserbad, setzte die Rührvorrichtung in Gang und überliess den Apparat längere Zeit sich selbst. Nach Ablauf von etwa 3 Stunden war in der Regel das Temperaturgleichgewicht zwischen Wasserbad und Apparat hinreichend

nahe erreicht, so dass man mit der Beobachtung beginnen konnte. Es wurde durch Ansaugen der Petroleumfaden in der Capillare in geeigneter Höhe eingestellt und durch Drehen des Nachfüllcylinders der Apparat geschlossen. Die Ablesung des Standes des Petroleums geschah aus einem Abstande von etwa 2,5 m durch ein in vertikaler Führung verschiebbares Fernrohr. Zur Beleuchtung diente das von einem weissen Papierbogen diffus reflektierte Licht einer Auerlampe, vor deren Bestrahlung das Wasserbad durch einen Holzschirm möglichst geschützt war. In Intervallen von 30 sec. beginnend mit einer vollen halben Minute wurde eine Anzahl von Ablesungen (mindestens 10) vorgenommen und so die Einstellung bezw. Einstellungsänderung des Petroleumfadens auf ihre Konstanz geprüft. Bei der Vornahme der Ablesungen wurde jedesmal vom Stande des Beobachters aus die Rührvorrichtung für einen Augenblick angehalten. Waren die Einstellungsänderungen des Petroleumfadens während wenigstens 5 min. hinreichend klein regelmässig, so wurde durch momentanes Schliessen eines Stromes der Elektromagnet erregt, damit das Schälchen aus seiner Befestigung gelöst und der Auflösungsprozess eingeleitet.

Die Auflösung der ganzen Salzmenge erfolgte nicht augenblicklich, sondern erforderte je nach der verwendeten Menge 1 bis 2 Minuten. Das Fortschreiten des Lösungsprozesses liess sich an dem stetigen Zurückweichen des

Petroleumfadens in der Capillare gut verfolgen. Mit der Beendigung der Auflösung fand auch das lebhafte Wandern des Fadens sein Ende, der „Gang“ wurde wieder conform dem vor der Einleitung des Versuches beobachteten. Dies wurde bei jedem Versuche durch eine zweite Reihe von Ablesungen in 30 Sekunden Intervall (gleichfalls beginnend mit einer vollen halben Minute) geprüft.

Das Beobachtungsmaterial zweier vollständiger Versuche möge hier seinen Platz finden als Beispiel für den Verlauf aller, sowie zur Darlegung des Interpolationsverfahrens, nach dem aus den Ablesungen die rohe, noch mit später zu besprechenden Fehlern behaftete Kontraktion entnommen wurde.

a. Salzmenge 11,26 mg
Wassermenge 310,3 g
Temperatur 14,8°
Stand des Petroleumfadens in der Capillare vor Beginn der Auflösung (Ablesungen in 30 Sek. Intervall).

353_7 353_7 353_6 353_6 353_6 353_6 353_6 353_6 353_6 353_6;
Hier wurde der Auflösungsprozess eingeleitet.
2 mal 30 Sek. später wurden die Ablesungen wieder aufgenommen:
334_0 334_0 334_0 334_0 334_0 334_0;

In diesem Falle ist die Verschiebung des Fadenendes von 353_6 nach 334_0 ohne Zweifel allein als Folge der Contraktion anzusehen, für diese somit der nach der Calibertabelle für

die betreffende Stelle der Capillare der Verschiebung um 19,6 mm entsprechende Wert: 2,16 cmm zu setzen.

b. Salzmenge 172,04 mg
Wassermenge 306,1 g
Temperatur 15,2°

Ablesungen: 439_0 428_3 427_9 427_3 426_8 426_2 425_7 425_2 424_6 424_1

— Einleitung der Auflösung. —

Nach 4 mal 30 Sekunden abgelesen:

120_3 120_0 119_6 119_1 118_7 118_1.

Um hier die durch die Kontraktion allein bewirkte Verschiebung des Fadenendes zu erhalten, ist die durch den neben dieser vorhandenen Gang des Fadens herbeigeführte Verschiebung zu eliminieren. Dieser würde für sich das Fadenende in 4 mal 30 Sekunden von 424,1 nach etwa 422,0 geführt haben, als Kontraktion wurde demnach 33,01 cmm entsprechend der Länge 422,0—120,3 = 301,7 mm angenommen.

Ich möchte hervorheben, dass dem angewendeten Interpolationsverfahren bei dem ziemlich lebhaften Wandern des Fadens, welches bei dem zuletzt angeführten, absichtlich aus den allerungünstigsten herausgegriffenen Versuche stattfand, eine Unsicherheit von mehreren Zehntel Millimetern anhaftet. Bei einer Gesamtverschiebung von über 300 mm kann aber dadurch ein erheblicher Fehler des Resultates nicht eintreten. Bei den Versuchen, bei welchen wesentlich kleinere Verschiebun-

gen gemessen werden sollten, wurde natürlich bei so lebhaftem Gange nicht beobachtet. Eine für längere Zeit völlig konstante Einstellung wie bei Beispiel a) abzuwarten, war allerdings bei der ausserordentlich hohen Empfindlichkeit des Apparates für Temperaturschwankungen nur selten möglich, doch überschritt die Einstellungsänderung bei den meisten Versuchen den Betrag von 0,1 mm pro halbe Minute nicht.

Die Temperatur des Wasserbades wurde an einem in $^1/_5{}^0$ geteilten Thermometer abgelesen. Nach dem Auseinandernehmen des Apparates wurde die Capillare jedesmal mit Benzol durchgespült und an der Luftpumpe getrocknet. Das Gefäss wurde mehrmals mit destilliertem Wasser ausgespült, das Schälchen in Benzol und Weingeist gereinigt und über der Weingeistflamme getrocknet.

Korrektionen.

Das der Einstellungsänderung des Petroleumfadens entsprechende Volumen liefert nicht direkt die Volumenänderung, die mit der blossen Ueberführung des Salzes in gelösten Zustand verknüpft ist. Es sind vielmehr noch einige Korrektionen anzubringen.

1. Der Apparat steht unter dem Druck der Petroleumsäule in der Capillare. Dieser Druck vermindert sich beim Zurückweichen des Fadens, das gedehnte Gefäss zieht sich zusammen, die Flüssigkeit dehnt sich, und aus beiden Ursachen ergibt sich eine zu kleine

Volumenänderung. Der Betrag der anzubringenden Korrektion war leicht zu ermitteln. Das freie Ende der Capillare wurde nach jedem Versuch mit einem Petroleum-Manometer verbunden und durch Saugen oder Blasen der auf die Oberfläche des Petroleumfadens im gefüllten Apparate wirkende Druck um Beträge, die am Manometer abgelesen wurden, geändert. Diese Druckänderungen bewirkten eine messbare Verschiebung des Fadenendes in der Capillare, welche sehr nahe 3% der drückenden Petroleumsäule betrug. Die so ermittelte Reaktion des gefüllten Apparates auf Druckänderungen wurde, wie zu erwarten war, dem angewendeten Druck proportional gefunden.

2. Bei der geringen Weite der Capillare spielt die Benetzung eine nicht unbedeutende Rolle. Teile der Flüssigkeit bleiben beim Zurückweichen des Fadens an der Wand der Capillare hängen und lassen die Volumenänderung zu gross erscheinen. Um sich über den Betrag dieser Korrektion zu orientieren, wurde folgender Versuch mehrmals wiederholt. An zwei Enden eines T-Rohres wurde die gut getrocknete Capillare bezw. ein weiteres Glasrohr mit einem Stückchen Gummischlauch befestigt, die dritte Oeffnung des T-Rohres mit einem eng gebohrten Glashahn verschlossen. Capillare und Glasröhre wurden in vertikaler Lage festgestellt und mit getrocknetem Quecksilber gefüllt, bis dessen Stand beinahe das obere Ende der Capillare erreichte. Dann liess man durch Oeffnen des Glashahnes eine kleine

Menge Quecksilber ausfliessen, so dass ein auf das obere Ende der Capillare gebrachter Petroleumtropfen in diese hineingesogen wurde. Die Länge desselben in der Capillare wurde abgelesen, darauf durch Oeffnen des Hahnes eine weitere Quecksilbermenge zum Ausfliessen gebracht und dadurch der Petroleumtropfen in der Capillare verschoben. Die Ausflussgeschwindigkeit wurde verschieden reguliert, um über die Abhängigkeit der Benetzung von der Geschwindigkeit der Verschiebung Auskunft zu erhalten. Man liess den Faden sich um ein grosses Stück verschieben und kontrollierte wieder seine Länge. Für die bei den Hauptversuchen vorkommenden Geschwindigkeiten konnte keine Abhängigkeit der Benetzung von der Verschiebungsgeschwindigkeit konstatiert werden. Man fand im Durchschnitt einen Verlust von 0,65 mm Fadenlänge bei 100 mm Verschiebung. Eine beträchtliche Steigerung der Geschwindigkeit dagegen lieferte eine starke Vergrösserung des Verlustes. Dadurch wurde die Verwendung von gesättigter Lösung als Ausgangsmaterial, die ursprünglich beabsichtigt war und die der Anwendung des festen Salzes aus manchen Gründen vorzuziehen wäre, verhindert. — Bei dem Zusammenbringen von concentrierter Lösung und Wasser tritt die Volumenänderung beinahe momentan in ihrer ganzen Grösse auf und der Petroleumfaden zerreisst bei dem ruckweisen Zurückgehen in einzelne Tropfen, eine Ablesung völlig unmöglich machend.

3. Durch die Auflösung von Chlornatrium in Wasser tritt eine Abkühlung ein. Man könnte daran denken, nach der Vollendung der Auflösung zu warten, bis der zwischen Apparat und Wasserbad stattfindende Wärmeaustausch die Temperatur der Lösung wieder auf ihren Anfangswert zurückgebracht hätte. Allein bei der geringen Grösse der auftretenden Temperaturänderungen und bei der guten Wärmeisolation, welche die in der Schutzhülle des Apparates eingeschlossene Luftschicht bot, und welche aus andern Gründen nicht zu entbehren war, würde dazu eine lange Zeit erforderlich sein, für die man die Konstanz der Temperatur des Wasserbades nicht mehr verbürgen könnte.

Es bleibt nichts übrig, als den Einfluss der mit der Auflösung verknüpften Wärmetönung durch Rechnung zu eliminieren. Zu diesem Zwecke ist eine wenigstens näherungsweise Kenntnis der Lösungswärme der untersuchten Lösungen nötig. Unter Lösungswärme einer Lösung von bestimmter Concentration versteht man die Wärmemenge, die zugeführt werden muss, wenn aus 1 g Substanz durch Zufügen der nötigen Menge Lösungsmittel eine Lösung von der betreffenden Concentration so hergestellt werden soll, dass die Temperatur des Ganzen dabei keine Aenderung erfährt. Nun sind zwar die Lösungswärmen stärkerer Lösungen schon lange untersucht. Unter anderen hat Winkelmann[1]) eine grosse Anzahl von Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen vor-

[1]) Pogg. Anm. 149, 1, 1873.

genommen. Seine verdünnteste Chlornatriumlösung enthält noch 0,5 g Aeq. im l. Zu grösseren Verdünnungen (bis 0,06) ist R. Scholz[1]) vorgedrungen. Allein seine Beobachtungen sind im Eiskalorimeter vorgenommen, liefern also die Lösungswärme bei 0°. Die Abhängigkeit der Lösungswärme von der Temperatur wird durch die aus thermodynamischen Prinzipien[2]) sich ergebende Formel

$$l_1 = l_2 + \left(\frac{c+p}{p+1} - k\right)(p+1)(t_2 - t_1)$$

dargestellt, in der l_1 bezw. l_2 die Wärmemengen bedeuten, die absorbiert werden, wenn 1 g Substanz in p g Wasser bei den Temperaturen t_1 bezw. t_2 gelöst wird. c und k sind die spezifischen Wärmen des festen Salzes und der Lösung. Ueber die spezifische Wärme stark verdünnter Lösungen liegt meines Wissens noch kein Beobachtungsmaterial vor. Für die Anwendung der vorstehenden Formel auf sehr verdünnte Lösungen (wo p sehr gross ist) ist aber eine genaue Kenntnis von k nötig, wenn die Umrechnung einigen Anspruch auf Genauigkeit machen soll. Es ist

$$\frac{d(l_1 - l_2)}{dk} = -(p+1)(t_2 - t_1),$$

ein Fehler von k beeinflusst also bei grossem p das Resultat sehr stark. Somit sind die

[1]) Wied. Ann. 45, 193, 1892.
[2]) Wüllner. V. Aufl. Bd. II. pag. 700.

Scholz'schen Zahlen nicht ohne weiteres zur Korrektion meiner Versuche, die bei Zimmertemperatur vorgenommen wurden, zu verwerten.

Es wurde deshalb die Chlornatriumlösung auf ihre Wärmetönung bei Zimmertemperatur untersucht und zwar wurde, mit Rücksicht auf den Plan, bei den Hauptversuchen eine concentrierte Lösung als Ausgangsmaterial zu wählen, die Wärmemenge bestimmt, die verschwindet, wenn eine 5 g Aequivalente im Liter enthaltende Lösung durch Mischung mit verschiedenen Wassermengen verdünnt wird. Beobachtet wurde die die Verdünnung begleitende Temperaturerniedrigung durch eine elektrische Methode. Ein 300 ccm Wasser enthaltendes silbernes Calorimetergefäss wurde auf Korkschneiden in einem etwas weiteren Becherglase aufgestellt und dieses bis fast an seinen Rand in das auch bei den Hauptversuchen benutzte Wasserbad eingetaucht. Die concentrierte Lösung wurde aus sorgfältig abgewogenem getrockneten Chlornatrium und Wasser im gewünschten Gehalte hergestellt. Ein kleines dünnwandiges Gläschen, etwa gleich weit und tief wurde mit der Lösung gefüllt und abgewogen. An einem Henkel aus Platindraht wurde es am Deckel des Calorimeters, der auf dem Rande des Becherglases auflag, ohne das Calorimeter zu berühren, so befestigt, dass es bis auf einige mm in das im Calorimeter enthaltene Wasser eintauchte. Wasserbad und Lösungswasser wurden durch je einen vom

Wassermotor in Rotation versetzten Flügelrührer in ständiger Bewegung gehalten.

Eine aus je 5 0,1 mm dicken Neusilber- und Eisendrähtchen gebildete Thermosäule, deren beide Enden an die zum Galvanometer führenden Kupferdrähte gelötet waren, diente zur Messung der Temperaturerniedrigung. Die eine Gruppe der Lötstellen, zu der auch die Verbindungsstellen mit den Kupferdrähten gehörten, war in eine doppelwandige mit Petroleum gefüllte Glasröhre eingeschlossen, welche in das Wasserbad getaucht war. Gegen lokale kleine Temperaturschwankungen in demselben waren diese Lötstellen durch die zwischen der Doppelwand der Glasröhre befindliche ruhende Luftschicht geschützt. Die andere Gruppe war möglichst tief in das im Calorimeter befindliche Wasser eingesenkt. Zur Isolation waren die Drähtchen einzeln mit Schellacklösung überzogen, die zusammengelöteten Paare in äusserst dünne, einen Tropfen Petroleum enthaltende Glasfäden eingeschoben. Man beobachtete den Stand der Galvanometernadel (Spiegelgalvanometer nach Thomson) längere Zeit in Intervallen von 30 sec. und liess, wenn selbe hinreichend konstant geworden war, das Schälchen mit der concentrierten Lösung in das Calorimeter sinken.

Nach kurzer Zeit kam die Galvanometernadel in veränderter Stellung wieder beinahe zur Ruhe, ein Beweis, dass die Mischung vollendet war. Aus der Einstellungsänderung wurde die Temperaturänderung entnommen. Zu

diesem Ende wurden Galvanometer und Thermoelement für mit Quecksilberthermometern gemessene grössere Temperaturdifferenzen (12 bis 15°) unter Einschaltung eines grossen Widerstandes in den Stromkreis geaicht. Aus den bekannten Widerständen von Thermoelement und Multiplicator konnte dann das Verhältnis zwischen der Temperaturdifferenz der Lötstellengruppen und dem ohne Zusatzwiderstand zu erwartenden Ausschlag des Galvanometers berechnet werden. Die Anordnung gab etwa 3 Skalenteile Ausschlag für eine Temperaturdifferenz von 0,001°.

Leider gaben die Versuche trotz vieler auf sie verwendeter Mühe Werte für die Verdünnungswärme, die so wenig gut übereinstimmen, dass die Resultate kein selbständiges Interesse beanspruchen können. Die Abweichungen betragen bis zu 10%; ich muss mich darauf beschränken, die Mittelwerte einer grossen Anzahl von Beobachtungen anzugeben. Es wurden bei 16° bei der Verdünnung der 1 g Salz enthaltenden Menge einer 5,0 normalen Lösung zum Molekulargehalte m V Grammcalorien gebunden:

m	V
0,1	13,0
0,05	13,0
0,025	12,5
0,0125	12,6

Die aus dem Gang der Zahlen sich anscheinend ergebende Abnahme der Ver-

dünnungswärme mit wachsender Verdünnung möchte ich bei der grossen Unsicherheit der Einzelwerte um so weniger als bewiesen annehmen, als früher von mir angestellte ähnliche Versuche, bei denen festes Salz als Ausgangsmaterial gedient hatte, anscheinend zum entgegengesetzten Resultate geführt hatten. Eines, worauf es mir hier vor allem ankommt, geht aber aus beiden Versuchsgruppen hervor: Wenn mit wachsender Verdünnung die Lösungswärme sich ändert, so sind ihre Aenderungen in dem untersuchten Intervall keinesfalls so gross, dass sie die Korrektion der Kontraktionsversuche wesentlich beeinflussen.

Für die Einführung dieser Korrektion bei den Kontraktionsversuchen besteht das Bedenken, ob nicht durch den zwischen Apparat und Wasserbad stattfindenden Wärmeaustausch während der Dauer des Lösungsprozesses, die durch die Auflösung herbeigeführte Abkühlung sich teilweise kompensiert, so dass nicht die ganze Lösungswärme, sondern nur ein Teil derselben in die Korrektionsrechnung einzusetzen wäre.

Ein Hilfsversuch, bei dem der gefüllte Apparat selbst als Thermometer diente, lieferte über die Geschwindigkeit des Wärmeaustausches Aufschluss. Derselbe wurde in folgender Weise durchgeführt: Man wartete, wie bei den Hauptversuchen das Wärmegleichgewicht zwischen Apparat und Wasserbad ab, darauf erhöhte man des letzteren Temperatur durch Zugiessen einer erwärmten Wassermenge

rasch um einen mit einem Beckmann'schen Thermometer auf einige tausendstel Grad genau gemessenen Betrag. Diese Temperaturänderung bewirkte nun ein Wandern des Petroleumfadens im Apparat, aus dem man die Temperaturänderung, die dieser erlitt, ableiten konnte:

Das Volumen des Apparates war etwa 345 ccm; er enthielt ca. 310 ccm Wasser und 35 ccm Petroleum. Die Ausdehnungscoëfficienten bei 15° sind: des Glases: 0,000025, des Wassers: 0,00015, des Petroleums: 0,00093. Eine Temperaturänderung von 0,001° ändert somit „scheinbar" das Volumen der im Apparat eingeschlossenen Flüssigkeit um: $310 . 0{,}00015 + 35 . 0{,}00093 - 345 . 0{,}000025 = 0{,}0714$ cmm; der Faden in der Capillare wird dadurch um $\frac{0{,}0714}{0{,}11} = 0{,}65$ mm verschoben.

Sei nun:

T_o die gemeinsame Anfangstemperatur,
T_w die erhöhte constante Temperatur des Bades,
T_t die Temperatur des Apparates zur Zeit t,
Q_t die während t Sek. aus dem Bade vom Apparat aufgenommene Wärme in g. Cal.
M die Wärmecapacität des Apparates,
C eine Constante, zu deren Bestimmung eben der Versuch angestellt wurde,

so hat man

1. $T_t = T_0 + \frac{Q_t}{M}$

2. $\frac{d\,Q_t}{d\,t} = C\,(T_w - T_t)$ (die Wärmeaufnahme in jedem Moment der Temperaturdifferenz proportional gesetzt).

Aus 1. $\frac{d\,Q_t}{d\,t} = M\,\frac{d\,T_t}{d\,t}$

Also: $\frac{d\,T_t}{d\,t} = \frac{C}{M}\,(T_w - T_t)$

für $t = 0$ ist $T_t = T_o$, folglich:

$$t = \frac{M}{C}\int_{T_o}^{T_t} \frac{d\,T}{T_w - T_t} = \frac{M}{C}\ \text{log. nat.}\ \frac{T_w - T_o}{T_w - T_t}$$

$$C = \frac{M}{t}\ \text{log. nat.}\ \frac{T_w - T_o}{T_w - T_t}$$

M berechnet sich aus den bekannten Massen und spezifischen Wärmen zu 343 g Cal. Für $t = 28{,}5'$ und $T_w - T_o = 0{,}107°$ fand man $T_t - T_o = 0{,}028°$. Aus diesen Daten findet man für C den Wert: 0,061.

Die durch den Wärmeaustausch mit dem Wasserbade herbeigeführte Aenderung der Temperatur T_t des Apparates wird in ihrer Abhängigkeit von der Zeit durch die Formel:

$$T_t - T_w = (T_a - T_w)\,.\,e^{-\frac{C}{M}t}$$

dargestellt, wobei T_a die Temperatur des Apparates zur Zeit $t = 0$ bedeutet.

Unter Benützung der durch den Hilfsversuch ermittelten Constante C=0,061 findet man für die durchschnittliche Versuchsdauer von 2 Minuten = 120 Sek. $\frac{T_t - T_w}{T_a - T_w} = 0{,}98$, d. h. in dieser Zeit sind nur 2% der ursprünglichen Abkühlung kompensiert worden. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse noch günstiger, da die Abkühlung nicht, wie zur Vereinfachung bei der vorstehenden Rechnung angenommen wurde, mit dem Beginn des Lösungsprozesses sofort in ihrer ganzen Grösse auftritt, sondern mit dem Fortschreiten der Auflösung allmählig anwächst. Es darf somit die Lösungswärme unbedenklich in ihrem ganzen Betrage in Rechnung gezogen werden.

Die Einführung der Abkühlungs-Korrektion bei den Kontraktionsversuchen stösst auf eine weitere mehr erhebliche Schwierigkeit. Ueber die Verteilung der Abkühlung auf die einzelnen Teile des Apparates lässt sich nämlich kaum eine befriedigende Annahme machen. Sicher hat während der kurzen Dauer des Lösungsprozesses weder das Petroleum noch das ganze Glasgefäss an der Abkühlung, welche die Lösung erfuhr, vollständig teilgenommen. Besonders fällt bei der grossen Wärmeausdehnung des Petroleums die nicht unbedeutende Menge, die in den Apparat mit eingeschlossen werden musste, ins Gewicht. Bei der Bestellung des Apparates war eine Form des Verschluss-

stückes angegeben worden, die gestattet hätte, mit einer wesentlich kleineren Petroleummenge auszukommen. Bei der Ausführung des Apparates wurde dem leider nicht genügend Rechnung getragen.

Um den Einfluss der besprochenen Unsicherheit auf das Resultat zu überschlagen, soll berechnet werden, welche scheinbare Volumenänderung die Wärmemenge Q hervorruft, wenn sie:

a. dem Wasser und Gefäss,

b. dem Wasser, dem Petroleum und der Glaswand des Gefässes so entzogen wird, dass alle drei Substanzen die gleiche Abkühlung erfahren.

Der Apparat wog ca. 100 g, die spezifische Wärme des Glases ist: 0,2; er enthielt etwa 310 g Wasser und 35 ccm Petroleum. Bei 15° sind die Ausdehnungscoëfficienten von Glas, Wasser, Petroleum 0,000025; 0,00015; 0,00093.

Im Falle a, wird die Abkühlung:

$$\frac{Q}{310 + 100 \,.\, 0{,}2},$$

die Volumenänderung:

$$\frac{Q}{310 \,.\, 1 + 100 \,.\, 0{,}2} \cdot [310 \,.\, 0{,}00015 - 345 \,.\, 0{,}00025] =$$

$$= Q \,.\, 0{,}000115 \text{ ccm.}$$

Im Falle b, beträgt die Abkühlung nur:

$$\frac{Q}{310 \,.\, 1 + 35 \,.\, 0{,}36 + 100 \,.\, 0{,}2} = \frac{Q}{343},$$

die Volumenänderung:

$$\frac{Q}{343} \,.\, [310 \,.\, 0{,}00015 + 35 \,.\, 0{,}00093 - 345 \,.\, 0{,}000025]$$

$$= Q \,.\, 0{,}000205 \text{ ccm.}$$

Die Fälle a und b sind zwei Extreme, zwischen denen die wirklich eintretende Verteilung des Wärmeentzuges eingeschlossen ist. Der Fehler, der begangen wird, wenn zur Berechnung der Korrektion für die Abkühlung der Mittelwert aus 0,000115 und 0,000205 = 0,000160 gewählt wird, ist sicher kleiner als die halbe Differenz der extremen Werte. Er beträgt höchstens $\pm$ 0,00045 d. i. 25% der Correktion oder, da diese selbst nur 2% der Kontraktion erreicht, höchstens 0,5% dieser letzteren.

Fehlerquellen und Fehlergrenzen.

Für die Beurteilung der Brauchbarkeit des gewählten Verfahrens ist der Einfluss der in Betracht kommenden Fehlerquellen auf das Resultat von Wichtigkeit.

Die Wägungsfehler des Salzes betrugen höchstens 0,03 bis 0,04 mg. Das grösste abgewogene Gewicht war 500 mg (das leere Schälchen wog etwa 300 mg), so dass die aus Schwingungsbeobachtungen abgeleitete Einstellung der Wage, deren Empfindlichkeit 12 Skalenteile pro mg war, auf 0,2 bis 0,3 Skalenteile sicher sein dürfte. Die gebrauchten Gewichtsstücke waren auf ihre Richtigkeit geprüft und ihre Fehler so klein gefunden worden, dass sie ohne Berücksichtigung bleiben konnten. Als Controle für die Zuverlässigkeit der Wägung mag gelten, dass das Gewicht des leeren Schälchens, das vor dem Einfüllen des Salzes jedesmal bestimmt wurde, sich um höchstens 0,03 mg schwankend ergab. Ein Wägungsfehler von 0,04 mg bedeutet bei der verwendeten Salzmenge (5 bis 190 mg) einen Fehler von 0,8 bis 0,02% des Ganzen.

Das Volumen der Lösung, das man nur zur Berechnung des Molekulargehaltes kennen muss, wird strenge durch Subtraktion der beobachteten Kontraktion von dem durch

Wägung und Temperatur - Ablesung bekannten Volumen des Wassers, zu dem noch das Volumen des Salzes zu addieren ist, erhalten. Salzvolumen und Kontraktion sind bei den Versuchen beide so klein, dass ihre Differenz ohne Fehler vernachlässigt werden darf. Der Wägungsfehler des Wassers betrug höchstens 0,1 g, das ist 0,03% von 310 g. Die Temperaturablesung war auf 0,1° genau, so dass hieraus kein merklicher Fehler für das Wasservolumen entstehen kann.

Die Grösse der Kontraktion wurde durch Ablesung an der Capillare ermittelt. Parallaxefehler waren durch die Fernrohrablesung vermieden. Die grösste beobachtete Verschiebung des Fadenendes betrug 350 mm, die kleinste 10 mm. 0,1 mm kann noch mit ziemlicher Sicherheit abgelesen werden, also kann die Kontraktion der Ablesung nach auf 0,03 bezw. 1% verbürgt werden. Der Caliberfehler erreicht höchstens 0,1%, so dass für die Kontraktion eine Unsicherheit von 0,13% bei der concentriertesten von 1,1% bei der verdünntesten der untersuchten Lösungen bestehen bleibt.

Weitere Fehler können durch die Korrektionen verursacht werden. — Die Druckkorrektion beträgt etwa 3% der Kontraktion und ist bis auf wenige Prozente sicher. Durch sie kann somit ein merklicher Fehler für die Kontraktion nicht entstehen.

Die Benetzung der Capillare ist mit einer grösseren Unsicherheit behaftet, da ihr Betrag

sehr stark von der Reinheit der Capillare abhängt. Kleine Staubteilchen, die sich nicht immer mit Sicherheit fernhalten lassen, können bedeutende Fehler bewirken. Bei der Bestimmung der Korrektionsgrösse fand man, obwohl auf die Reinigung der Capillare stets die gleiche Sorgfalt verwendet wurde, Werte für die Benetzung, die sich um 30 bis 40% vom Mittelwert unterschieden. Allein die ganze Benetzung beträgt im Mittel nur 0,65% der Verschiebung, folglich bleibt hieraus für die Kontraktion eine Unsicherheit von höchstens 0,3%.

Die Lösungswärme der stark verdünnten NaCl-Lösung bei 12° wurde als Mittelwert einer Reihe früher von mir vorgenommenen Bestimmungen zu 29,0 g Cal. angenommen. Nach Scholz (l c) ist bei Null Grad die Lösungswärme der verdünnten Chlornatriumlösung 33,1 g Cal. Aus diesen beiden Zahlen wurde die Lösungswärme für die Versuchstemperaturen interpoliert, und auf Grund meiner p. 21 ff beschriebenen Versuche sowie in Uebereinstimmung mit Scholz (l c) für das in Frage kommende Concentrationsintervall die durch Auflösung des Salzes herbeigeführte Abkühlung der gelösten Menge proportional gesetzt. Der zur Berechnung der Korrektion nötige Ausdehnungscoëfficient wurde für die verschiedenen Temperaturen in der p. 28/29 erörterten Weise als Mittelwert aus zwei Extremen entnommen. Die ganze Abkühlungskorrektion beläuft sich auf etwa 2% der Kontraktion, der Fehler der Lösungswärme ist sicher kleiner als

10%, der des Ausdehnungscoëfficienten erreicht nicht 25%. Der von dieser Korrektion verursachte Fehler der Kontraktion bleibt also unter 0,5%.

Weitere Fehlerquellen wären eine plötzliche starke Aenderung des Luftdruckes, oder eine unkontrolierte Aenderung der Temperatur während des Versuches.

Der Einfluss der Druckschwankungen ist ziemlich erheblich; das Volumen des im Apparat eingeschlossenen Wassers ändert sich bei einer Aenderung des Luftdruckes um 1 mm Quecksilber um

$$\frac{50 \cdot 10^{-6}}{760} \cdot 310 \cdot 10^{3} = 0{,}02 \text{ cmm},$$

entsprechend einer Verschiebung des Fadens in der Capillare um 0,2 mm. Erfolgen die Aenderungen des Luftdruckes langsam und stetig, so äussert sich ihr Einfluss nur in einem regelmässigen Wandern des Petroleumfadens, das mit dem ohnedies meist vorhandenen Temperaturgang zusammen beobachtet und in Rechnung gezogen wird. Bei stürmischer Witterung sind aber auch plötzliche Schwankungen nicht ausgeschlossen, welche die Versuche sehr stark fehlerhaft machen können, in diesem Falle kann man somit keine guten Resultate erwarten. — Momentane Temperaturänderungen durch äusseren Einfluss waren vom Apparat durch das grosse Wasserbad völlig fern gehalten. Als Beweis diente die merklich kon-

stante Einstellung oder die Regelmässigkeit der Einstellungsänderung des Petroleumfadens nach Eintritt des Temperaturgleichgewichtes, da ja der Apparat selbst ein sehr empfindliches Thermometer darstellt. Bei einer älteren Form des Apparates, die nicht so vollständig mit Wasser umgeben werden konnte, wurden häufig kleine Temperaturschwankungen bemerkt. Eine Wärmewirkung des die Windungen des Elektromagneten einen Augenblick durchfliessenden Stromes von 2,5 Ampère war bei den zahlreichen Controlbeobachtungen nicht wahrzunehmen.

Dass das Schälchen mit dem Salz bei der Einleitung des Auflösungsprozesses stets merklich die Temperatur des Lösungswassers hatte, wurde einigemale dadurch geprüft, dass man das Schälchen leer in den Apparat einsetzte, sonst aber genau wie bei den Hauptversuchen verfuhr. Niemals war die geringste Aenderung in der Einstellung des Fadens wahrzunehmen, wenn man nach Eintritt eines konstanten Temperaturverlaufs das Schälchen in das Lösungswasser sinken liess. Wärmeerzeugung durch das Rühren war gleichfalls nicht nachzuweisen. Uebrigens würde eine solche, gleichmässiges Rühren vorausgesetzt, keinen Fehler bewirken.

Sehr sorgfältig mussten Luftblasen aus dem Innern des Apparates ferngehalten werden. Das Eingiessen des Wassers und Petroleums in den Apparat geschah daher mit grosser Vorsicht. Das Salz im Schälchen wurde nach der Wägung sogleich mit Petroleum übergossen

und mit einem Glasfaden umgerührt, um etwa anhaftende Luftbläschen zu vertreiben. Eine merkliche Auflösung des Salzes im Petroleum konnte nicht nachgewiesen werden. Ein in Petroleum eingehängtes Schälchen mit etwa 1g Chlornatrium zeigte nach mehreren Tagen, während deren das Petroleum öfters umgerührt worden war, einen Gewichtsverlust von nur 0,1 mg. Einen weiteren Beweis für das indifferente Verhalten des Petroleums lieferten die Ergebnisse der Versuche selbst. Um dem Warten auf Eintritt konstanter Temperatur möglichst zu entgehen, wurde in der Regel der Apparat am Abend zum Versuch vorbereitet und in das Wasserbad gebracht, so dass man am nächsten Morgen sogleich mit der Ablesung beginnen konnte. Bei diesen Versuchen befand sich also das Salz die ganze Nacht hindurch (12 bis 14 Stunden) in Berührung mit dem Petroleum; bei den andern im Laufe des Tages angestellten Versuchen dagegen verstrichen zwischen Vorbereitung und Ablesung nur 3—4 Stunden.

Ein Einfluss dieses grossen Unterschiedes der auf die einzelnen Versuche entfallenden Zeit auf die beobachtete Kontraktion war durchaus nicht zu bemerken.

Einige Schwierigkeit machte das Haften von Petroleumtropfen an dem Glasschälchen, wenn dieses in das Lösungswasser versenkt wurde. Man befestigte deshalb das Schälchen am Rande an einem mit dem Träger verbundenen Goldkettchen von geeigneter Länge, so dass es nach Lösung der beschriebenen Aufhänge-

vorrichtung in vertikaler Stellung im Lösungswasser schwebte, die Salzkörnchen also unter dem anhaftenden Petroleum weg ins Wasser gleiten konnten.

Chemische Störungen irgend welcher Art sind kaum zu befürchten, da alle mit den Flüssigkeiten in Berührung kommenden Teile des Apparates aus Glas, Gold und Platin waren.

Der Uebersichtlichkeit halber möchte ich die Fehlergrenzen, soweit sie sich ziffernmässig angeben lassen, noch einmal kurz zusammenstellen. Es kann unrichtig sein:

1. Das Gewicht der Salzmenge um 0,8 bis 0,02%, je nach der verwendeten Gesamtmenge.
2. Das Volum der Lösung um höchstens 0,03%.
3. Die Kontraktion
   a. Der Ablesung nach um 1,1 bis 0,13% je nach der Concentration.
   b. Durch die Korrektionen für die Benetzung um 0,3%, für die Abkühlung um 0,5%.

Der an letzter Stelle angeführte ist ein sogenannter einseitiger Fehler, der nicht in einer Abweichung der Einzel-Beobachtung vom Mittelwert zu Tage treten kann. Alle übrigen können das Resultat ebensowohl vergrössern als verkleinern Im ungünstigsten Falle, wenn sie sich sämtlich addieren, kann das Einzelresultat (C) um 2,3% bei der verdünntesten, um 0,5% bei der concentriertesten der untersuchten Lösungen fehlerhaft werden. Das An-

wachsen der Fehlergrenze mit steigender Verdünnung steht nicht in direktem Verhältnis zu letzterer, da zwei sich verschieden verhaltende Fehlergruppen in Betracht kommen. Die eigentlichen Ablesefehler und die Korrektionsfehler. Für die erste Gruppe hat die Fehlergrenze ohne Rücksicht auf den absoluten Wert des Beobachtungsobjektes stets dieselbe absolute Grösse (+ 0,04 mg bezw. 0,1 mm); dagegen beträgt in der zweiten Fehlergruppe die Fehlergrenze einen bestimmten Bruchteil der zu korrigierenden Grösse; der prozentische Einfluss der ersten Fehlergruppe wächst proportional mit der Verkleinerung der beobachteten Grössen, der der zweiten Gruppe bleibt unveränderlich.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate einer Anzahl von Versuchsreihen zusammengestellt. Tabelle I enthält die Beobachtungssätze zweier verschiedener Concentrationen bei drei Temperaturen.

Es bedeutet:

p die angewendete Salzmenge in mg,
v das Volumen der Lösung in ccm,
m die im Liter Lösung enthaltene Anzahl von Grammolekülen (NaCl= 58,51),
t die Temperatur der Lösung,
c die beobachtete Kontraktion in cmm,
γ die für Druck, Benetzung und Abkühlung corrigierte Kontraktion,
C die auf ein Grammolokül des gelösten Salzes treffende Volumenänderung in ccm.

Aus je 5 bei nahezu gleichen Temperaturen mit nahe der gleichen Salzmenge angestellten Versuchen sind die Mittelwerte genommen und aus den drei bei drei Temperaturen für dieselbe Concentration gefundenen Mittelwerten ist mittels der Methode der kleinsten Quadrate eine Formel abgeleitet, welche für die betreffende Koncentration C als lineare Funktion der Temperatur darstellt. Um die Einzelversuche auf den Grad ihrer Uebereinstimmung zu prüfen, sind mit Hilfe dieser Formeln in jeder Versuchsgruppe die Werte von C auf eine gemeinsame Temperatur reduziert und die so gefundenen Werte in die vorletzte Spalte der Tabelle eingetragen.

Tabelle II enthält eine Zusammenstellung von Beobachtungssätzen bei nahe derselben Temperatur, durch welche die Abhängigkeit von C von der Concentration untersucht werden sollte. Die Anordnung ist die gleiche wie in Tabelle I.

In Tabelle III sind die Resultate einer Versuchsreihe angeführt, bei der eine zwar nicht prinzipiell von der beschriebenen verschiedene, aber doch weniger zweckmässige Form des Apparates benutzt worden war. Statt durch das übergreifende Verschlussstück der definitiven Form war der ältere Apparat durch einen einzuschiebenden Schliff abzuschliessen, in dessen Innern das Salzschälchen sich nur sehr mühsam befestigen liess. Auch bestand die zum Nachfüllen nötige Vorrichtung bei diesem

älterenApparate in einem einfachen unten durch einen Glashahn verschliessbaren Trichterchen, so dass man wegen des Glashahns, der jederzeit zugänglich sein musste, den Apparat nicht so tief unter Wasser setzen konnte wie die neue Form. Der mechanische Antrieb für die oscilierende Rührvorrichtung wurde gleichfalls erst bei der späteren Versuchsanordnung angewendet, bei der früheren Anordnung hatte man den Apparat durch einen Schnurlauf mit der Hand in wechselnde Bewegung versetzt. Der Querschnitt der Capillare bei diesem älteren Apparat war doppelt so gross als bei dem neuen.

Tabelle I.

p	w	m	t^0	c	γ	C	C	Diff.
							7,0°	
12,23	309,3	0,0006758	6,45°	2,57	2,60	12,44	12,36	— 3
11,99	309,1	6632	5,7	2,55	2,57	12,54	12,34	— 5
11,82	308,3	6553	6,3	2,51	2,53	12,52	12,41	+ 2
11,78	307,7	6543	6,2	2,49	2,52	12,52	12,40	+ 1
11,10	309,5	6130	6,2	2,36	2,38	12,55	12,43	+ 4
			6,17°			12,52	12,39	
182,76	30[illegible],0	0,010141	7,7°	38,24	38,71	12,39	12,51	+ 0
182,57	306,6	10175	6,0	39,24	39,77	12,75	12,58	+ 7
182,39	306,8	10160	6,0	39,01	39,49	12,67	12,50	— 1
181,64	307,1	10109	7,6	38,02	38,54	12,41	12,51	± 0
180,99	309,1	10008	7,6	37,67	38,17	12,34	12,44	— 7
			6,98°			12,51	12,51	

p	w	m	t^0	c	γ	C	C	Diff.
							12,0°	
15,25	307,0	0,0008490	12,0°	3,01	3,00	11,51	11,51	— 6
14,84	308,8	8313	12,0	2,95	2,95	11,63	11,65	+ 6
13,73	307,3	7636	12,1	2,71	2,71	11,55	11,57	± 0
13,44	309,0	7434	11,95	2,68	2,67	11,62	11,61	+ 4
10,49	307,2	5836	12,1	2,08	2,07	11,55	11,55	— 2
			12,01°			11,57	11,57	
195,06	306,2	0,010886	11,95°	38,88	38,79	11,64	11,63	— 2
184,15	308,1	10215	12,0	36,72	36,72	11,67	11,67	+ 2
183,76	305,7	10272	12,0	36,67	36,66	11,67	11,67	+ 2
183,14	310,6	10079	11,9	36,43	36,39	11,63	11,61	— 4
182,53	308,5	10112	12,0	36,48	36,46	11,69	11,69	+ 4
			11,97°			11,66	11,65	
							15,0°	
12,23	307,8	0,0006791	13,4°	2,41	2,40	11,49	11,24	+ 2
11,50	310,5	6330	14,4	2,23	2,22	11,30	11,21	± 0
11,26	310,5	6198	14,8	2,16	2,15	11,17	11,14	— 7
10,87	309,3	6006_5	14,6	2,11	2,10	11,30	11,24	+ 3
9,87	308,6	5466	14,4	1,92	1,91	11,32	11,23	+ 2
			14,32°			11,32	11,21	
182,31	307,5	0,010133	15,2°	34,70	34,55	11,09	11,12	— 4
179,00	306,8	$0,009971_5$	15,0	34,49	34,35	11,23	11,23	+ 7
177,23	307,5	9851	15,2	33,70	33,54	11,08	11,11	— 5
172,36	306,7	9605	14,8	33,05	32,91	11,17	11,14	— 2
172,04	306,1	9606	15,2	33,01	32,89	11,19	11,22	+ 6
			15,08°			11,15	11,16	

a) für $m = 0{,}0006$: $C = 11{,}930 - 0{,}154\ (t - 10^0)$,

b) für $m = 0{,}01$: $C = 11{,}999 - 0{,}168\ (t - 10^0)$.

		C_{7^0}	C_{12^0}	C_{15^0}
nach a)	berechnet:	12,392	11,622	11,160
Mittelwerte	von oben:	12,388	11,574	11,212
	Differenz:	+ 4	+ 48	— 52
nach b)	berechnet:	12,503	11,663	11,159
Mittelwerte	von oben:	12,508	11,654	11,164
	Differenz:	— 5	+ 9	— 5

Tabelle II.

p	w	m	t^0	c	γ	C	C_{12^0}	Diff.
6,36	308,4	0,0003524	13,6°	1,24	1,23	$11,3_2$	$11,5_6$	+ 9
5,90	307,8	3276	14,2	1,14	1,13	$11,1_1$	$11,5_4$	+ 7
5,79	307,7	3216	13,6	1,12	1,11	$11,2_2$	$11,4_6$	— 1
5,35	307,7	2972	14,4	1,03	1,02	$11,1_6$	$11,5_2$	+ 5
5,22	308,8	2889	13,8	0,99	0,98	$10,9_8$	$11,2_5$	— 22
							11,47	
15,25	307,0	0,0008490	12,0	3,01	3,00	11,51	11,51	— 6
14,84	308,8	8313	12,0	2,95	2,95	11,63	11,63	+ 6
13,73	307,3	7636	12,1	2,71	2,71	11,55	11,57	± 0
13,44	309,0	7434	11,95	2,68	2,67	11,62	11,61	+ 4
10,49	307,2	5836	12,0	2,08	2,07	11,55	11,55	— 2
							11,57	
24,70	308,7	$0,001367_5$	12,4	4,84	4,85	11,49	11,55	— 6
24,13	310,7	1327	12,4	4,74	4,74	11,49	11,55	— 6
23,91	310,8	1315	12,4	4,72	4,72	11,55	11,61	± 0
23,05	313,6	1256	12,3	4,61	4,61	11,70	11,75	+ 14
21,73	311,4	1191	12,3	4,28	4,28	11,52	11,57	— 4
							11,61	
46,88	315,5	0,002540	12,9	9,30	9,30	11,61	11,76	+ 11
46,84	318,9	2510	11,3	9,31	9,32	11,64	11,53	— 11
46,50	318,6	2500	12,0	9,14	9,14	11,50	11,50	— 14
46,47	313,1	2537	12,2	9,24	9,22	11,61	11,64	± 0
46,55	316,0	2464	13,2	9,05	9,04	11,61	11,79	+ 15
							11,64	
93,72	318,8	0,005024	12,8	18,51	18,50	11,55	11,68	+ 3
93,31	317,7	5020	13,0	18,59	18,57	11,52	11,68	+ 3
92,65	318,4	4973	11,4	18,56	18,56	11,72	11,63	— 2
92,46	319,8	4941	11,6	18,32	18,32	11,59	11,53	— 12
84,57	313,0	4618	13,2	18,69	18,68	11,54	11,73	+ 8
							11,65	
195,06	306,2	0,010886	11,95	38,88	38,79	11,64	11.63	— 2
184,15	308,1	10215	12,0	36,72	36,72	11,67	11,67	+ 2
183,76	305,7	10272	12,0	36,67	36,66	11,67	11,67	+ 2
183,14	310,6	10079	11,9	36,43	36,39	11,63	11,61	— 4
182,53	308,5	10112	12,0	36,48	36,46	11,69	11,69	+ 4
							11,65	

Tabelle III[1]).

p	w	m	t^0	c	γ	C	C_{14^0}	Diff.
9,98	315,4	0,0005408	14,15°	1,96	1,90	11,14	11,16	— 2
10,31	315,4	5587	14,0	2,03	1,98	11,23	11,23	— 1
10,32	312,4	5645	14,1	2,04	1,98	11,20	11,22	— 2
10,38	315,0	5632	14,1	2,06	2,00	11,25	11,27	+ 3
10,57	316,3	5712	14,15	2,10	2,04	11,28	11,30	+ 6
							11,24	
25,42	314,0	0,0013835	14,25	5,11	4,98	11,46	11,50	+ 4
25,30	315,9	13687	14,10	5,08	4,94	11,43	11,45	— 1
25,26	315,2	13695	14,2	5,07	4,93	11,42	11,46	± 0
25,07	315,2	13592	14,15	5,01	4,87	11,37	11,39	— 7
25,03	314,6	13596	14,20	5,04	4,90	11,46	11,50	+ 4
							11,46	
51,63	314,8	0,0028032	14,3	10,27	10,00	11,34	11,39	— 6
50,32	314,3	27367	14,4	10,08	9,82	11,41	11,47	+ 2
50,26	314,4	27325	14,15	10,09	9,83	11,44	11,46	+ 1
50,17	314,6	27256	14,3	10,03	9,78	11,40	11,45	± 0
50,13	314,7	27226	14,3	10,03	9,77	11,41	11,46	+ 1
							11,45	
100,29	315,3	0,0054370	14,0	20,04	19,55	11,41	11,41	— 4
100,20	315,4	54302	14,2	20,04	19,55	11,42	11,45	± 0
100,18	314,1	54501	14,55	20,10	19,60	11,45	11,54	+ 9
99,98	315,1	54236	14,07	19,93	19,44	11,38	11,38	— 7
							11,45	
200.87	314,9	0,010904	14,2	39,93	39,02	11,37	11,40	+ 5
200,58	315,0	10881	14,2	39,72	38,82	11,33	11,36	+ 1
199.60	314,7	10841	14,0	39,44	38,59	11,31	11,31	— 4
199,56	315,3	10818	13,9	39,50	38,67	11,34	11,32	— 3
							11,35	

Die in den mitgeteilten Beobachtungsreihen gefundenen Einzelwerte von C zeigen Abweichungen von den aus den betreffenden Gruppen berechneten Mittelwerten, welche der

[1]) Versuche mit dem älteren Apparat.

Grössenordnung nach sich innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen bewegen.

C ergibt sich als mit der Temperatur ziemlich stark veränderlich[1]); dagegen zeigen die Mittelwerte der einzelnen sich je auf nahezu gleiche Concentrationen beziehenden Versuchsgruppen von der Concentration sich sehr wenig abhängig.

Es wurde gefunden für:

$m =$	$C_{7,0^0}$	$C_{12,0^0}$	$C_{14,0^0}$ [2])	$C_{15,0^0}$
0,01	12,51	11,65	11,35	11,16
0,005	—	11,65	11,45	—
0,0025	—	11,64	11,45	—
0,00125	—	11,61	11,46	—
0,000625	12,39	11,57	11,24	11,21
0,0003	—	11,47	—	—

Für die verdünntesten der untersuchten Lösungen ergibt sich somit (abgesehen von den Werten bei 15°) eine Abnahme der Werte von C gegen die concentrierteren Lösungen, deren Betrag allerdings so klein ist, dass er kaum die Grösse der möglichen Beobachtungsfehler erreicht. Um zu entscheiden, ob diese Abnahme nicht ausschliesslich auf Rechnung einer zufälligen Gruppierung der Fehler zu setzen ist, ob vor allem nicht vielleicht der grosse Unterschied der Strecken, um welche der Petroleumfaden bei den verschiedenen Concentrationen sich verschiebt, einen einseitigen Fehler be-

[1]) Vgl. Kohlrausch (Wied. Ann. 53 p. 14 ff., 1894).

[2]) Aelterer Apparat.

wirkt, wurde folgender Controlversuch zweimal wiederholt: man brachte etwa 5 mg Chlornatrium statt in reinem Wasser in einer schon etwa 100 mg Chlornatrium enthaltenden (0,005 normalen) Lösung zur Auflösung. Man fand so bei 12^0 $C = 11{,}71$ bezw. 11,59 ccm. Der Mittelwert aus beiden: 11,65 stimmt mit dem oben für die 0,005 normale Lösung angegebenen Werte von C überein, ein Einfluss der Grösse der Strecken, um welche der Petroleumfaden sich verschiebt, auf den Wert der beobachteten Kontraktion ist somit hier nicht zu erkennen.

Zur Vergleichung meiner Zahlen mit den von F. Kohlrausch[1]) gefundenen, ist aus meinen Beobachtungsdaten das spezifische Gewicht der hergestellten Lösung zu berechnen.

S sei das gesuchte spez. Gewicht der Lösung, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur und Druck,

S_t die Dichte des Wassers bei der Beobachtungstemperatur t bezogen auf Wasser von 4^0,

σ die Dichte des festen Salzes,

m die Anzahl der im Liter enthaltenen Grammmoleküle Salz,

A das Aequivalentgewicht des Salzes,

ΔV die beobachtete, auf ein Liter Lösung umgerechnete Contraktion in ccm.

so hat man:

Volumen der Lösung 1000 ccm,

Masse der Lösung $1000\ S \,.\, S_t$ g,

Masse des in der Lösung enthaltenen Salzes: $m \,.\, A$ g,

[1]) Wied. Ann. 53, p. 14. 1894.

Volumen derselben $\frac{m \,.\, A}{\sigma}$ ccm,

Masse des in der Lösung enthaltenen Wassers: $1000 \,.\, S \,.\, S_t - m\,A$ g,

Volumen desselben: $\frac{1}{S_t}\,[1000 \,.\, S \,.\, S_t - m\,A]$ ccm,

Also:

Volumen vor der Auflösung:

$$1000 \,.\, S - \frac{m\,A}{S_t} + \frac{m\,A}{\sigma} \text{ ccm},$$

nach der Auflösung 1000 ccm,

Differenz: $\Delta\, V = 1000\ (S - 1) - m \left(\frac{A}{S_t} - \frac{A}{\sigma}\right)$[1]

$$C = \frac{\Delta\, V}{m} = 1000 \cdot \left(\frac{S-1}{m}\right) - \left(\frac{A}{S_t} - \frac{A}{\sigma}\right) \text{. ccm.}$$

Bei 14,07° ist $\frac{A}{S_t} - \frac{A}{\sigma} = 31{,}31$ ccm, bei 81,55° : 31,39.

Für die 0,01 normale Lösung findet Kohlrausch für $1000\,\frac{S-1}{m}$ bei 14,07° 42,65; bei 18,55° 42,38; aus meinen Beobachtungen berechnet sich: 42,63 bezw. 41,95; der für 18,55° berechnete Wert weicht nicht unerheblich von dem von Kohlrausch beobachteten ab, es dürfte sich dies vielleicht daraus erklären, dass diese Temperatur ziemlich weit ausserhalb des Intervalles liegt, dem die empirische Formel,

[1]) Cf. Kohlrausch, l. c. p. 37.

durch welche ich C als Funktion der Temperatur dargestellt habe, angehört. Für 14,07° dagegen stimmt sowohl der aus der Formel berechnete als auch der der älteren Beobachtungsreihe (Tabelle III) angehörende Mittelwert: 12,54 gut mit dem von Kohlrausch gefundenen überein.

Zur Vergleichung der beiderseitigen Genauigkeit das folgende:

Es ist $\frac{S-1}{m}$ etwa 0,0430; ein Fehler von 1% der Grösse C macht $\frac{S-1}{m}$ um eine Einheit der vierten Dezimale unrichtig; der Fehler von S beträgt in diesem Falle:

für $m = 0{,}0003$ . . 3 }
$m = 0{,}01$ . . . 100 } Einheiten der 8. Stelle.

Nun erreichen aber die Abweichungen der Einzelwerte von C vom Mittelwerte für die 0,01 normale Lösung nur 0,5 bis 0,6%, folglich ist die daraus berechnete Dichte auf etwa 5 Einheiten der 7. Dezimale sicher; mit wachsender Verdünnung steigt die Fehlergrenze von C, gleichzeitig aber sinkt der Einfluss eines solchen Fehlers auf den Wert der Dichte. Für die 0,0003 normale Lösung bleibt bei einem möglichen Fehler von 2,3% für C (vgl. oben) für S nur eine Unsicherheit von 7 Einheiten der 8. Dezimale. — Bei seinen Versuchen mit Chlornatriumlösungen benützte Kohlrausch einen Glaskörper, der in der Lösung einen Auftrieb von etwa 130 g erfuhr. Der mögliche Wägungsfehler war + 0,2 mg,

der Fehler der Dichte kann somit 1 bis 2 Einheiten der 6. Dezimale erreichen.

Für die 0,01 normale Lösung entspricht dem eine Unsicherheit von 1 bis 2 Einheiten der 4. Stelle von $\frac{S-1}{m}$, also ein Fehler von 1 bis 2% von C.

Die von Kohlrausch bei seinen Versuchen mit Chlornatriumlösung erreichte Genauigkeit wird also durch meine Versuche etwas übertroffen, besonders bei den verdünntesten der von mir untersuchten Lösungen. Die Fehlergrenze von ± 2 Einheiten der 6. Stelle der Dichte bei Kohlrausch würde bei so starken Verdünnungen (0,0003 normal) einen Fehler von 60% für C zulassen, gegen einen möglichen Fehler von $\pm 2{,}3$% bei mir. In der letzten der citierten Arbeiten[1]) hat allerdings Kohlrausch die Dimensionen des Glaskörpers so vergrössert, dass er einen Auftrieb von etwa 950 g erfährt, die möglichen Wägungsfehler betragen nur $\pm 0{,}1$ mg, so dass hierdurch die Dichte bis auf 1 Einheit der 7. Dezimale gefunden wird, eine Genauigkeit, die sich ungefähr mit der von mir erreichten deckt. Chlornatriumlösung wurde mit dieser letzten Versuchsanordnung nicht untersucht.

Zum Schlusse möchte ich noch auf den wesentlichen Vorzug aufmerksam machen, welcher der im vorstehenden beschriebenen Methode gegenüber der von F. Kohlrausch gewählten zukommt. Zweck der Untersuchung ist

[1]) Wied. Ann. 56. p. 185. 1895.

in beiden Fällen die Vergleichung der Dichte einer verdünnten Lösung mit der des reinen Wassers von gleicher Temperatur und gleichem Druck. Bei Kohlrausch erfordert diese Vergleichung die nicht unbeträchtliche Zeit, welche zwei sorgfältige Wägungen in Anspruch nehmen; zudem können die beiden Wägungen nicht unmittelbar aufeinander folgen, da die zweite erst beginnen kann, wenn die durch das zur Herstellung einer homogenen Lösung unentbehrliche Rühren hervorgerufenen Strömungen sich beruhigt haben. Bei meinen Versuchen geschieht dagegen die Dichtevergleichung durch Beobachtung der Differenz zweier Ablesungen an der Capillare, zwischen denen nicht mehr Zeit (ca. 2 Minuten) verstreicht, als gerade zur Herstellung der Lösung nötig ist; das Resultat ist hier somit durch äussere Temperatur- und Druckschwankungen viel weniger gefährdet.

Die Anregung zu der vorliegenden Arbeit verdanke ich Herrn Geheimrat Röntgen, dem ich hierfür und für die gütige Förderung, die er mir bei der Durchführung meiner Versuche zu teil werden liess, den herzlichsten Dank auch an dieser Stelle zum Ausdruck bringen möchte. Auch Herrn Professor L. Zehnder fühle ich mich für eine Reihe wertvoller Ratschläge zu lebhaftem Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Franz Möller, katholischer Konfession, bin geboren am 14. März 1874 zu Staffelstein als Sohn des k. Oberamtsrichters Heinrich Möller, besuchte die humanistischen Gymnasien zu Aschaffenburg und Würzburg (Altes Gymn.). An letzterer Anstalt erwarb ich mir im Herbst 1893 das Zeugnis der Reife. An der Universität Würzburg widmete ich mich von 1893 bis 1898 dem Studium der Mathematik und bestand 1898 zu München die Staatsprüfung für den Unterricht in Mathematik und Physik. Die der eingereichten Abhandlung zu Grunde liegenden Versuche führte ich in den Jahren 1898—1900 im physikalischen Institut der Universität Würzburg durch.

Im Laufe meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Beckenkamp, Geigel, Grasberger, Hantzsch, Haussner, Röntgen, Prym, Selling, Stölzle, Voss, Wegele †, Wien, Zehnder.

An praktischen Uebungen beteiligte ich mich im Laboratorium des physikalischen Instituts der Universität Würzburg bei Herrn Geheimrat Röntgen.

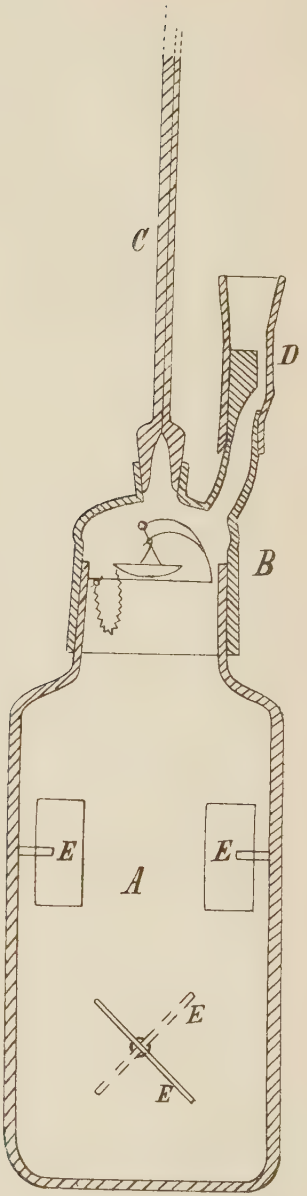


Fig. 1

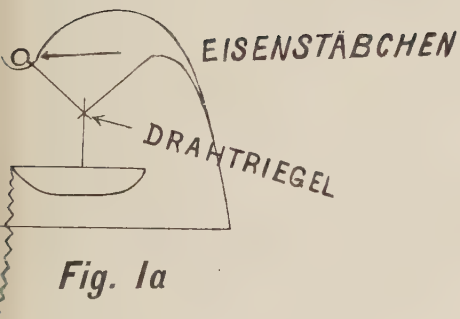


Fig. 1a

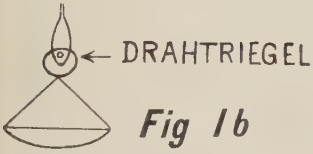
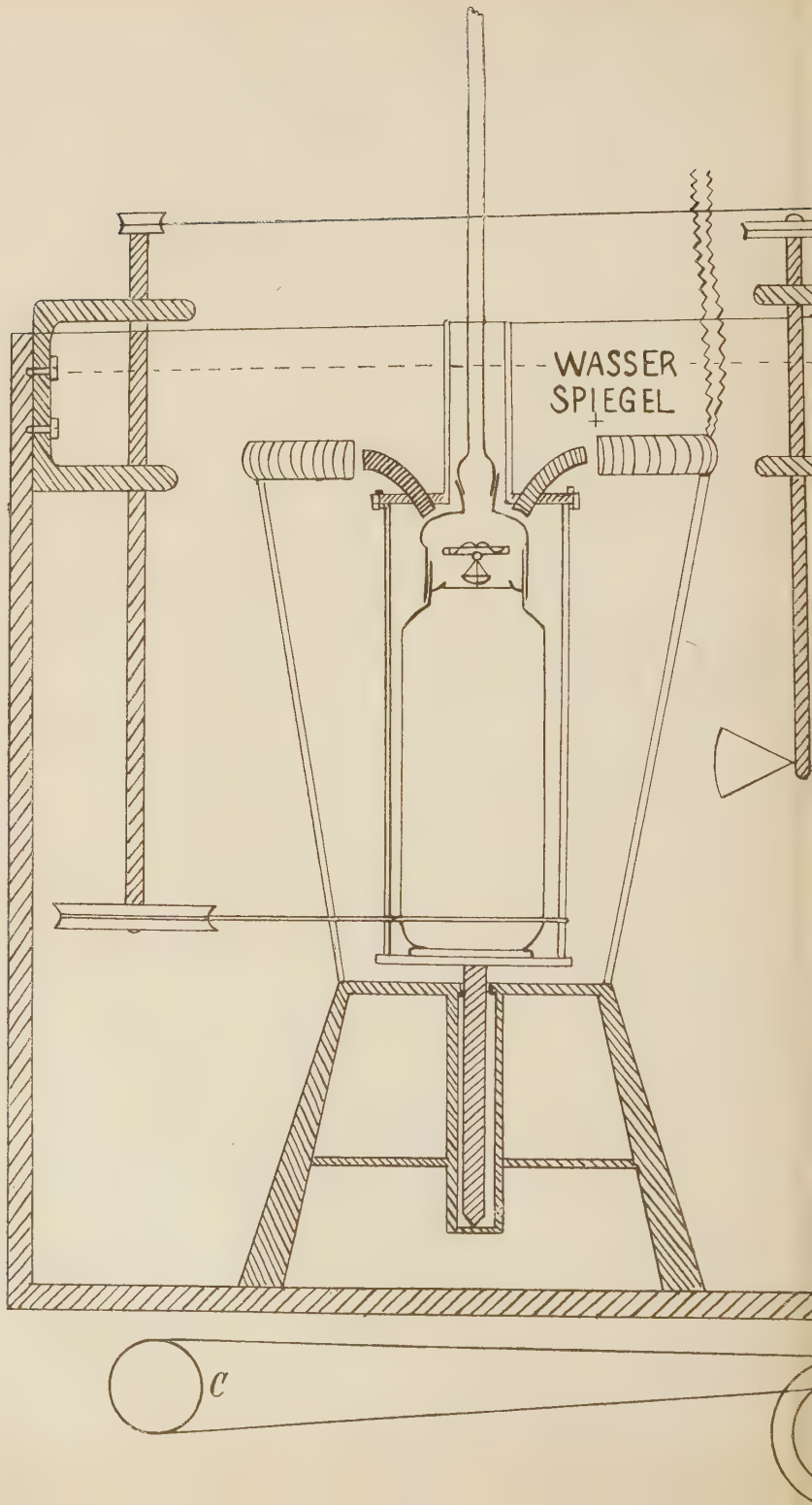


Fig 1b


WASSER
SPIEGEL
c

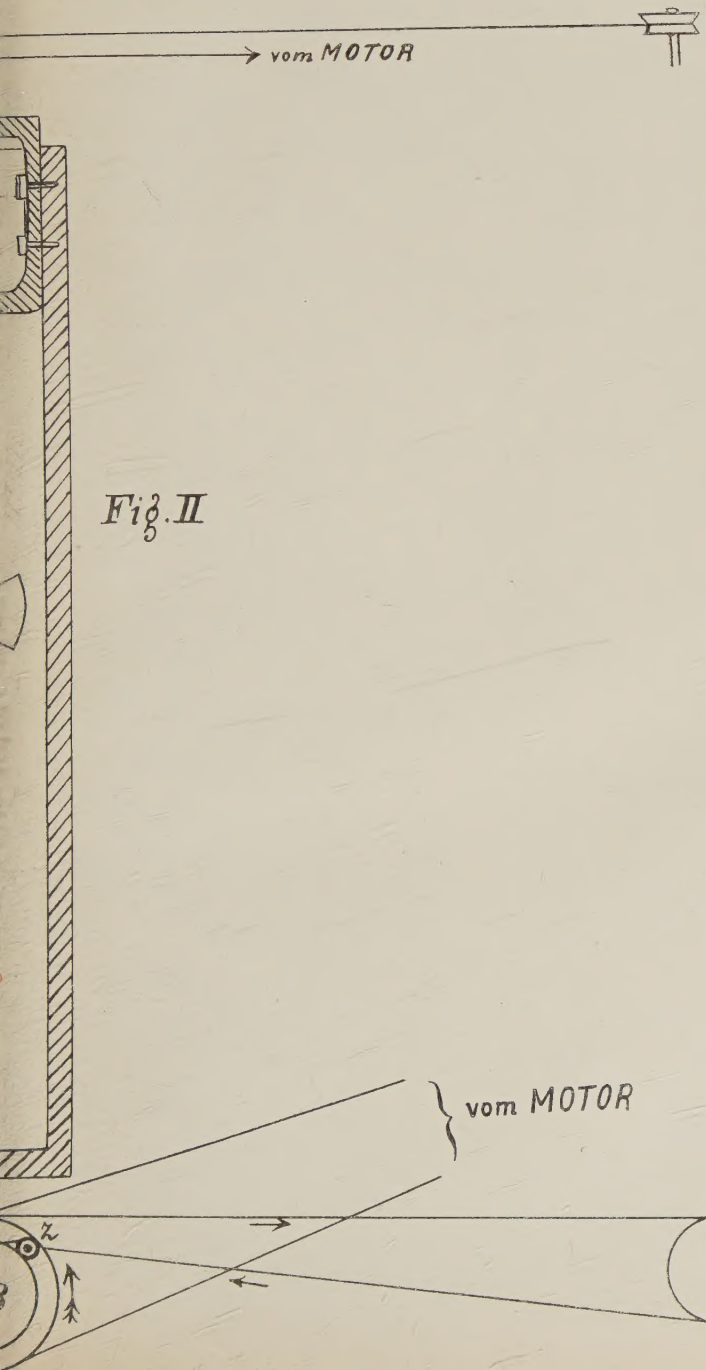
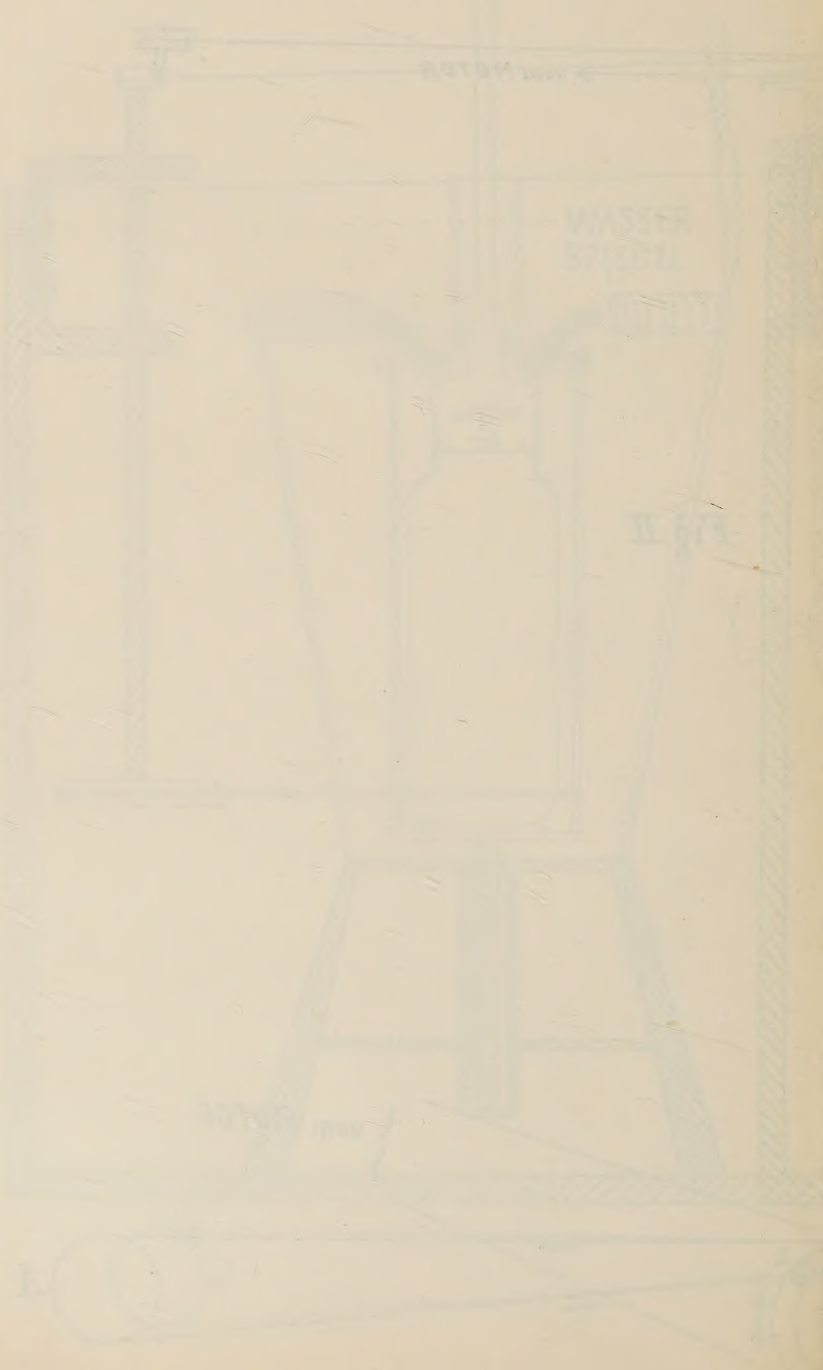



Fig. II